

⑪ 特許出願公開

平3-52631

④公開 平成3年(1991)3月6日

8822-4D

審査請求 未請求 請求項の数 5 (全4頁)

②出 願 平 1 (1989) 7 月 20 日

⑦発明者	西出宏之	東京都中野区鷺宮2-16-6
⑦発明者	川上浩良	東京都八王子市松が谷51-1-201
⑦発明者	笹目由紀子	東京都小平市上水新町3-26-6
⑦発明者	土田英俊	東京都練馬区関町南2-10-10
⑦出願人	財団法人生産開発科学研究所	京都府京都市左京区下鴨森本町15番地
⑦代理人	弁理士 安藤 順一	

1. 発明の名称

酸素富化用高分子膜

2. 特許請求の範囲

- (1) A : ポリ〔1-（トリメチルシリル）-1-プロピン〕及び B : アルキルアクリレート又はアルキルメタクリレートとビニル芳香族アミンとの共重合体とメソーテトラキス（ α 、 α 、 α 、 α - α - α -ビバルアミドフェニル）ポルフィナト金属（II）との錯体からなることを特徴とする酸素富化用高分子膜。
- (2) ビニル芳香族アミンがビニルイミダゾール又はビニルピリジンである請求項1記載の酸素富化用高分子膜。
- (3) アルキルアクリレート又はアルキルメタクリレートのアシル基の炭素数が3～15である請求項1又は請求項2記載の酸素富化用高分子膜。
- (4) メソーテトラキス（ α 、 α 、 α 、 α - α - α -ビバルアミドフェニル）ポルフィナト金属（II）の含有量が1～30重量％である請求項1、請求

項 2、請求項 3 のいずれかに記載の酸素富化用高分子膜。

- (5) ポリ〔1-（トリメチルシリル）-1-プロピン〕の含有量が50～95重量%である請求項1、請求項2、請求項3、請求項4のいずれかに記載の酸重合化用高分子膜。

3. 発明の詳細な説明

CAT002454

〔産業上の利用分野〕

本発明は、医療分野、燃焼用ガスなどの酸素富化プロセスに使用される酸素富化用高分子膜に関し、更に詳しくは、酸素を迅速かつ可逆的に吸脱着できる特性を有する金属錯体を分散状態で含んだ高分子膜に関するものである。

〔従来の技術〕

酸素は鉄鋼など金属製造処理、ガラス製造、化学酸化処理、燃焼処理、廃水処理などに関与して、工業的に最も広範囲に使用されている化学物質の一つである。また、肺炎患者への酸素吸入治療法など医療にも極めて用途の広い物質である。このような酸素を空気から濃縮するプロセス開発は、

極めて重要で波及効果が大きい課題である。

空気からの酸素濃縮法としては、深冷法、吸着法が工業的に行われているが、今後エネルギー的な観点から膜分離法が有効になると考えられる。

膜分離法の要点は、まず、空気中の酸素に比して酸素を選択的に効率よく透過できる膜素材の開発にある。現在、空気から酸素を透過濃縮できる膜（酸素富化膜）としては、シリコン膜、シリコンポリカーボネイト膜などが用いられ、一部は実用化されている。これらの膜では、酸素透過選択性（酸素透過係数/窒素透過係数の比、 α ）が約2と高くなくにもかかわらず、透過係数が大きい（ 10^{-8} （ $\text{cm}^3 \cdot (\text{STP}) \cdot \text{cm} / \text{cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{cmHg}$ ））ことを利用して、モジュールや多段プロセスなどを組み入れることにより、30%前後の酸素濃度の酸素富化空気を得ている。

（発明が解決しようとする課題）

工業用、医療用に有用な高い酸素濃度空気を1段階の膜透過で得るためには、酸素透過係数が 10^{-8} 程度に大きく、かつ分離膜の α が5以上である

ことが不可欠である。

シリコン膜などゴム状高分子での酸素透過係数は現在 10^{-8} 程度が限界であると言われている。一方、最近合成された剛直な主鎖にかさ高い置換基を有するガラス状高分子であるポリ〔1-（トリメチルシリル）-1-プロピン〕（以下、PMSPという）は 10^{-7} の酸素透過係数を持ち、優れた酸素透過性を示すため注目されている（増田俊夫、高分子、38、192（1989））。しかしながら、この高分子は、①、 $\alpha=1.5$ と酸素透過選択性が著しく小さい、②、経時的に酸素透過係数が低下してくる、という問題点を有し、現在も実用化には至っていない。

選択性 α を高める第一の要因としては、膜への酸素の溶解度を窒素に比較して高めることである。

本発明者らは、従来より酸素分子を迅速かつ可逆的に吸脱着できる金属錯体の合成を継続的に行ってきた。この結果、固相高分子中においても酸素分子を選択的、迅速かつ可逆的に吸脱着できる金属錯体の要件を明らかにし、その新規合成に成

功、酸素富化膜として利用できることを明らかにした（特開昭62-17130号公報）。しかしながら、これら錯体を含む高分子膜において空気透過を行ったところ α は目標値5を上回ったものの、透過係数は 10^{-9} に留まり、空気を大量処理して酸素富化するためには薄膜を作成して供するなど付加的な工程を必要とし、必ずしも十分に目標を達成し得なかった。

（課題を解決するための手段と作用）

本発明者は、上記現況に鑑み鋭意研究を重ねた結果到達したものであり、次の酸素高分子富化膜を提供するものである。

(1) A：ポリ〔1-（トリメチルシリル）-1-プロピン〕及びB：アルキルアクリレート又はアルキルメタクリレートとビニル芳香族アミンとの共重合体とメソーテトラキス（ α 、 α 、 α 、 α - α - α - α -ビバルアミドフェニル）ポルフィナト金属（Ⅱ）との錯体からなることを特徴とする酸素富化用高分子膜。

(2) ビニル芳香族アミンがビニルイミダゾール又

はビニルピリジンである上記(1)記載の酸素富化用高分子膜。

(3) アルキルアクリレート又はアルキルメタクリレートのアルキル基の炭素数が3～15である上記(1)又は(2)記載の酸素富化用高分子膜。

(4) メソーテトラキス（ α 、 α 、 α 、 α - α - α - α -ビバルアミドフェニル）ポルフィナト金属（Ⅱ）の含有量が1～30重量%である上記(1)、(2)、(3)のいずれかに記載の酸素富化用高分子膜。

(5) ポリ〔1-（トリメチルシリル）-1-プロピン〕の含有量が50～95重量%である上記(1)、(2)、(3)、(4)のいずれかに記載の酸素富化用高分子膜。

酸素を可逆的に吸脱着できる金属錯体としては一般に低酸化数の金属イオンと共役系配位子および芳香族アミンからなる錯体があるが、特に、本発明においては、発明者らが先に提案（特開昭63-355322号）の、メソーテトラ（ α 、 α 、 α 、 α - α - α - α -ビバルアミドフェニル）ポルフィナトコバルト（Ⅱ）とアルキルアクリレートまたはアル

キルメタクリレートとビニル芳香族アミンとの共重合体とからなる錯体を活用したものである。

即ち、本発明は、これら錯体とPMSPの溶液から一定条件下で溶媒キャスト法により成膜することにより得られるものである。

本発明におけるポルフィリン化合物の金属錯体としては、メソーテトラ (α 、 α 、 α 、 α -オ-ビバールアミドフェニル) ポルフィナトコバルト (Ⅱ) と、配位子としてのポリ (N-ビニルイミダゾール-コ-オクチルメタクリレート)、ポリ (4-ビニルピリジン-コ-オクチルメタクリレート) などに代表されるビニル芳香族アミンとアルキルメタクリレートまたはアルキルアクリレートとの共重合体からなる錯体がよい。

錯体を構成する金属イオンと配位子残基のモル比は、1~20の範囲内が適当である。ポルフィリン、配位子、およびPMSP（分子量10~100万）の三者をクロロホルムなどの有機溶媒に均一溶解せしめ、十分脱酸素化した後混合する。この場合、ポルフィリンの含有率は1~30重量%程度、PMSP

の含有量は50~95重量%の範囲から選定されるのが適当である。

本発明の酸素富化用高分子膜は、上記混合溶液を無酸素雰囲気下でテフロン板上などに流延し、ゆっくりと溶媒を蒸散させる、いわゆる溶媒キャスト法により作成できる。なお、膜の作成においては、十分に脱酸素して行うことが望ましい。

本発明の酸素富化用高分子膜の厚さは、特に限定されないが、通常は1~100 μ m程度の範囲から選定され、多孔質膜との複合などの態様に応じて適宜選択され得る。このような本発明の膜を用いれば、前記 α 値5以上の高い選択性での酸素富化が可能となり、例えば1段濃縮により酸素濃度60%以上の空気を得ることが可能となる。なお、酸素富化膜を用いた気体透過測定は、通常の低真空法気体透過測定装置や等圧法気体透過装置を用いて行えばよい。

〔實施例〕

次に本発明をその実施例により、更に具体的に説明する。

实施例 1

メソートラ (α , α , α , α - α -ビバル
ミドフェニル) ポルフィナトコバルト(II) (以
下、CoP と略記する) を 26.5mg 含むクロロホルム
溶液 20ml とポリ (オクチルメタクリレート-4-
ビニルイミダゾール) (以下、POAI■ と略記する)
125mg のクロロホルム溶液とポリ (1-(トリメ
チルシリル)-1-プロピン) (以下、PMSP と略
記する) 1.12g (重量比 POAI■ : PMSP = 1 : 9)
のクロロホルム溶液 180ml の混合液に、0.5時間
窒素ガスを吹き込んだ後、三方管を用いて真空中
で両溶液から同時に脱気する。

充分脱気した後、上記両液を混合し、総溶液が約70ccになるまで真空下で溶媒を減圧した。その後、真空下状態にある溶液をドライボックスに設定し、ドライボックス内を数回窒素置換した後、真空下にある溶液を開放、窒素雰囲気下で16×16cmのテトラフルオロエチレン板の上に流延する。2時間放置後、得られた膜をドライボックス内で徐々に減圧、圧力を順次60cmHg、50cmHg、30cmHg

● Hgとして、それぞれ1時間放置し膜を乾燥する。その結果、CoPを2重量%含む厚さ50~60 μ mの赤色透明で十分な機械的強度を持った高分子膜が得られた。

この膜中のポルフィリン錯体への酸素の可逆的な吸脱着は、可視スペクトル変化(酸素結合型: 545nm, 脱酸素型: 528nm)から確認できた。

得られた高分子について、低真空法により供給圧20mmHgで空気の透過測定を行った結果、透過係数は $1.5 \times 10^{-7} \text{ cm}^3 \cdot (\text{STP}) \cdot \text{cm} / \text{cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{cm Hg}$ であり、 $\alpha = 6$ で酸素を効率よく透過した。同条件下で錯体を含まないPMSP膜での参照値は 3×10^{-7} 、 $\alpha = 1.5$ であり、明らかに本発明の膜は高い性能を有する。また、本発明の酸素透過性は1ヵ月後でもほとんど変化せず、従来のPMSP膜では透過係数が数日で1桁低下したのと対照的である。この安定性は錯体がPMSP中にミクロに分散含有されたためであり、この経時的な安定性の面でも本発明膜は利点を有する。

また他方、POMA₁とCoP（2重量%）から成る

参照膜では α は6に達したものの、透過係数は 10^{-9} に留まり、薄膜化も困難であった。このことから明らかに本発明の膜の方が高い性能を有していることがわかった。

実施例2

実施例1において、CoPを6重量%含むPOMAlm:PMSP=7:3の混合液を用い、他は同様にして厚さ50~60 μ mの高分子錯体膜を作成した。得られた膜について実施例1と同様の透過実験をおこなった結果、透過係数は $8.5 \times 10^{-8} \text{ cm}^3 \cdot (\text{STP}) \cdot \text{cm} / \text{cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{cmHg}$ であり、 $\alpha=8$ であった。同条件下でのPOMAlmとCoP(6重量%)から成る膜の α は8を上回ったものの、透過係数は 10^{-9} に留まり、明らかに本発明の膜の方が高い性能を有していることがわかった。

実施例3

実施例1において、配位子としてPOMAlmのかわりにポリ(1-ビニルメチルイミダゾール-コ-4-ウリルアクリレート)を用いる他は同様にして、約60重量%CoPを含む膜について実施例1と同様

の透過測定を行った。その結果、透過係数は $5.0 \times 10^{-8} \text{ cm}^3 \cdot (\text{STP}) \cdot \text{cm} / \text{cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{cmHg}$ であり、 $\alpha=7$ であった。同条件下でのポリ(1-ビニルメチルイミダゾール-コ-4-ウリルアクリレート)とCoP(60重量%)から成る膜の α は7を上回ったものの、透過係数は 10^{-9} に留まり、明らかに本発明の膜の方が高い性能を有していることがわかった。

実施例4

実施例1において、配位子としてPOMAlmのかわりにポリ(オクチルメタクリレート-コ-4-ビニルピリジン)を用いる他は同様にして、約6重量%CoPを含む膜について実施例1と同様の透過測定を行った。その結果、透過係数は $7.0 \times 10^{-8} \text{ cm}^3 \cdot (\text{STP}) \cdot \text{cm} / \text{cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{cmHg}$ であり、 $\alpha=6$ であった。同条件下でのポリ(オクチルメタクリレート-コ-4-ビニルピリジン)とCoP(6重量%)から成る膜の α は6を上回ったものの、透過係数は 10^{-9} に留まり、明らかに本発明の膜の方が高い性能を有していることがわかった。

(発明の効果)

本発明の酸素富化用高分子膜は、PMSPの高い気体透過性を損なうことなく、高い酸素透過性の基になる錯体を分散保持することができるため

(1)従来の金属錯体を含む高分子膜に比して透過係数が一段と優れており、また(2)経時的な変化もなく耐久性の点でも優れている。その上、(3)酸素富化膜としての選択性 α 値も5以上の達成が可能である。

特許出願人 財団法人 生産開発科学研究所

代理人 弁理士 安藤 順一

BEST AVAILABLE COPY

CAT002457